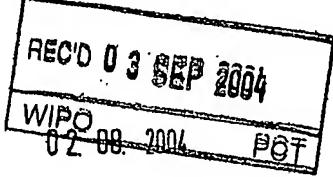


10/567164

PCT/EP2004/009161

EP04/9161



PA 1171229

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

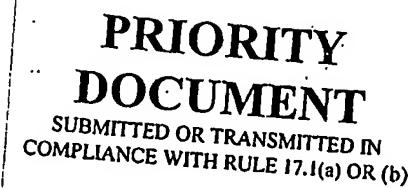
United States Patent and Trademark Office

May 18, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

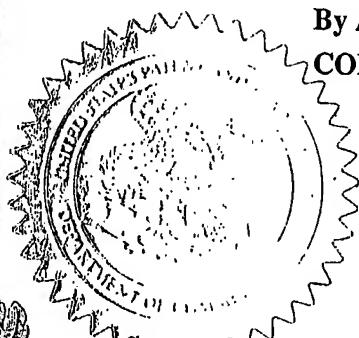
APPLICATION NUMBER: 60/506,514

FILING DATE: September 29, 2003



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

A handwritten signature in cursive script that appears to read "H. L. Jackson".
H. L. JACKSON
Certifying Officer



PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

10/02/2003 DTESSM1 00000090 60506514

01 FC:1005 160.00 DP

PTO-1556
(5/87)

*U.S. Government Printing Office: 2002 — 489-267/69033

16234
09/29/03
U.S.
PTO

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number: 05725.6316-00000		Type a plus sign (+) inside this box →	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
TITLE OF INVENTION (280 characters max)			
COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN DERIVE 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P. 1300 I Street, N.W. Washington, D.C. 20005 Telephone No. (202) 408-4000 Customer Number: 22,852			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification	18	Pages	<input type="checkbox"/> Small Entity Statement
<input type="checkbox"/> Drawing(s)	_____	Sheets	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____
	_____	Figures	
METHOD OF PAYMENT (check one)			
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees.			PROVISIONAL FILING FEE
<input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number 06-0916.			<input checked="" type="checkbox"/> \$160.00 <input type="checkbox"/> \$ 80.00 (small entity)

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

No.

Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE: Susanne T. Jones

Date: September 29, 2003

TYPED OR PRINTED NAME: Susanne T. Jones

REGISTRATION NO.: 44,472

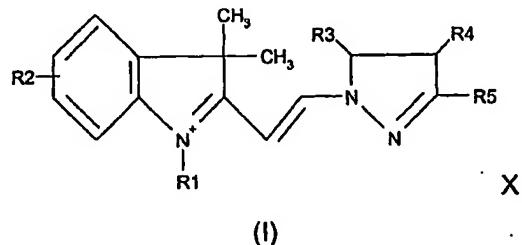
Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

ABREGE TECHNIQUE

COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN DERIVE 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM

La présente invention qui a pour objet une composition de teinture, comprenant, dans un milieu cosmétique approprié, un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) suivante :



dans laquelle R1 représente un radical alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié ou un radical aralkyle en C1-C4, R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, un atome d'halogène ou un groupe nitro ; R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R choisi parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C1-C4, un radical alkoxy en C1-C4, un radical carboxy, trifluorométhyle, R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R, et X est un contre ion

Une telle composition permet d'obtenir des colorations directes particulièrement résistantes aux agents extérieurs, en particulier aux shampoings.

**COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT
UN DERIVE 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques comprenant dans un milieu approprié, un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou para-phénylénediamines, des ortho ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. Le procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec de l'eau oxygénée à titre d'agent oxydant, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

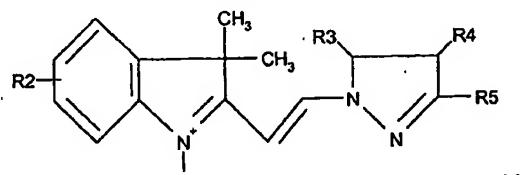
Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Cependant, la coloration d'oxydation nécessite l'utilisation d'un agent oxydant ainsi que des conditions de pH telles que la fibres kératiniques ainsi traitées sont souvent altérées après une ou plusieurs coloration.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à les laisser pauser, puis à rincer les fibres.

Les colorants directs qui sont généralement utilisés sont des colorants du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triarylméthane.

- Bien que ce type de coloration respecte l'intégrité de la fibre kératinique,
- 5 les colorations obtenues à partir de ces colorants directs sont temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et /ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.
- 10 Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions de teinture directe des fibres kératiniques qui ne présentent pas les inconvénients des compositions de la technique antérieure. En particulier, le but de l'invention est de fournir de nouvelles compositions de teinture des fibres kératiniques qui présentent une forte affinité pour les fibres kératiniques, en particulier les cheveux
- 15 afin d'augmenter la résistance de la coloration aux agents extérieurs tels que la résistance aux shampooings, à la lumière ou à la sueur tout en respectant l'intégrité des fibres kératiniques.

- Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition de teinture, comprenant, dans un milieu cosmétique approprié, un dérivé
- 20 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle

- R1 représente un radical alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié ou un radical aralkyle en
- 25 C1-C4,
- R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, un atome d'halogène ou un groupe nitro ;
- R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R

choisi parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C1-C4, un radical alkoxy en C1-C4, un radical carboxy, un radical trifluorométhyle,

R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R, et

5 X est un contre ion, par exemple un ion chlorure, bromure ou méthylsulfate.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation du dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres

10 kératiniques humaines telles que les cheveux.

Une telle composition permet d'obtenir des colorations directes particulièrement résistantes aux agents extérieurs en particulier aux shampoings.

Dans la formule (I) ci-dessus, R1 peut être un radical méthyle, éthyle propyle, butyle, pentyle, linéaire ou ramifié, un radical benzyle. De préférence, R1

15 représente un radical alkyle en C1-C4.

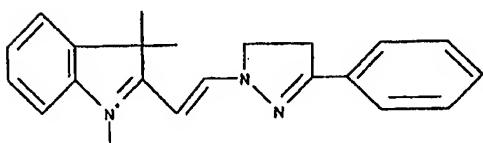
R2 peut représenter un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, linéaire ou ramifiée, un radical méthoxy, éthoxy, propyloxy, un atome de chlore ou de brome, un radical nitro. De préférence, R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, en particulier un atome d'hydrogène un

20 radical méthyle ou méthoxy.

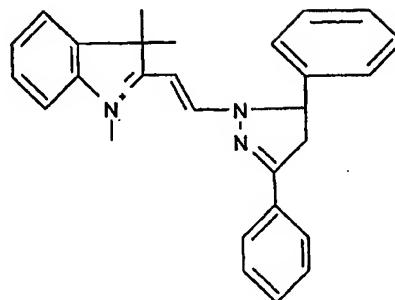
A titre d'exemple pour R3 et R4, on peut citer un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle, un radical phényle pouvant être substitué. De préférence, R3 et R4 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle. Selon un mode de réalisation particulier, R3 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro et R4 représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

Dans la formule (I), R5 peut être un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle, un radical phényle pouvant être substitué. Selon un mode de réalisation particulier, R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle. De préférence, R5 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

A titre d'exemple, on peut citer les dérives de formule (I) suivants :



Col 1



Col 2

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R1 représente un radical méthyle, R2 représente un atome d'hydrogène, R4 représente un radical méthyle, et lorsque R5 représente 4-hydroxy phényle alors R3 représente un radical

- 5 méthyle, lorsque R5 représente un radical 4-methoxyphényle alors R3 représente un atome d'hydrogène, lorsque R5 représente un radical 2-hydroxyphényle alors R3 représente un radical phényle où lorsque R5 représente un radical 4-chloro phényle alors R3 représente un radical 2-hydroxyphényle.

La composition de la présente invention comprend en général entre 0,01 et 10 20% en poids de dérivés 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium, de préférence entre 0,1 et 5%, par rapport au poids total de la composition.

Les dérivés 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium utiles pour la présente invention peuvent être synthétisés par des méthodes bien connus de l'homme du métier, en particulier les méthodes décrites dans les documents DE 2 345 462 et GB 1 301 492..

15 La composition de la présente invention peut contenir un ou plusieurs autres colorants, par exemple, des colorants directs, des bases d'oxydation, des coupleurs.

Les colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs 20 méthéniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique. Les colorants directs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les

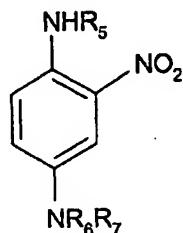
colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants benzéniques nitrés, on peut citer les composés rouges ou orangés suivants : le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ -hydroxypropyl)amino benzène, le N-(β -hydroxy éthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène, le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyéthyl)-amino benzène, le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylénediamine, le 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthyl)amino-5-chloro benzène, la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthoxy) benzène, le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène, le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène, seuls ou en mélanges.

En ce qui concerne les colorants directs benzéniques nitrés, on peut mettre en œuvre des colorants de ce type jaunes et jaune-verts, comme par exemple le 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène, le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chloro benzène, le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline, l'acide 4-(β -hydroxy éthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique, l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthyl benzène, le 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, le 1-(β -uréido éthyl)amino-4-nitrobenzène, le 1,3-diamino-4-nitrobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène, le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Il est de même envisageable d'utiliser des colorants benzéniques nitrés bleus ou violets, comme entre autres le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β

hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, les 2-nitroparaphénylénediamines de formule suivante :



5

dans laquelle :

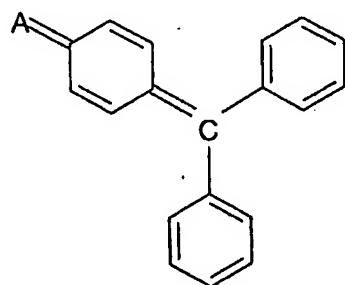
- R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical β -hydroxyéthyle ou β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle ;
- R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β , γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R₆, R₇ ou R₅ représentant un radical γ -hydroxypropyle et R₆ et R₇ ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R₆ est un radical γ -hydroxypropyle, telles que celles décrites dans le brevet français FR 2 692 572.

15

Il est rappelé que les colorants azoïques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement -N=N- non inclus dans un cycle ; les colorants méthiniques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement -C=C- non inclus dans un cycle ; les colorants azométhiniques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement -C=N- non inclus dans un cycle.

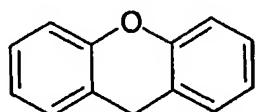
20

Les colorants dérivés de triarylméthane comportent dans leur structure au moins un enchaînement suivant :

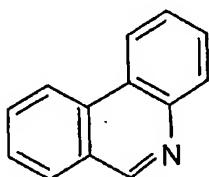


A désignant un atome d'oxygène ou d'azote

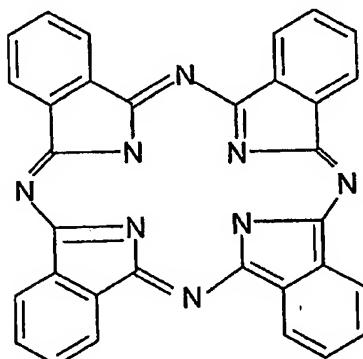
Les colorants xanthéniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



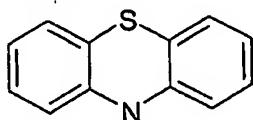
5 Les colorants phénanthridiniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule



Les colorants phtalocyanines comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



10 Les colorants phénytiaziniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement suivant :



Les colorants directs peuvent de plus être choisis parmi les colorants basiques comme ceux listés dans le Color Index, 3ème édition, notamment sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76",

"Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99" ; ou parmi les colorants directs acides, listés le Color Index, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore les colorants directs cationiques tels que 5 ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP 714954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 Les bases d'oxydation qui peuvent être utilisées dans la présente invention sont les bases classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation sont en général choisies parmi les para-phénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

15 Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl 20 paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl amino 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 25 N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy 30 paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl

paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 5 2- β -acétylaminoéthyoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la 10 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre 15 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre 20 d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre 25 d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 30 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les 35 composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-

tétrra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition.

tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les coupleurs peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les 5 métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques, les dérivés indazoliques, les dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, les dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzothiazole, les dérivés de benzoxazole, les dérivés 10 de 1,3-benzodioxole et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5 diamino 2,6-diméthoxy pyridine, le 1-N-(β hydroxyéthyl)amino 3,4 méthylénedioxy benzène, le 2,6 bis(β hydroxyéthylamino)toluène, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 20 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement un milieu cosmétique constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther 30 de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents 10 épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents 15 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

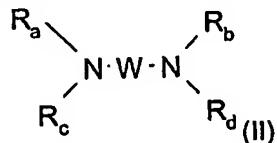
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à 20 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être 25 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, 30 l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



- dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- Le procédé de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques dans lequel la composition de l'invention est appliquée sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée.

- Le temps de pose de la composition de l'invention est en général compris entre 3 et 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ.

- L'invention a aussi pour objet l'utilisation du dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

- Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

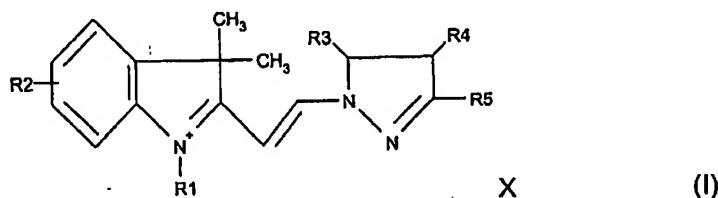
EXEMPLES

- 5x10⁻⁴ mol% de colorant de formule COL1 est dissout dans une solution tamponnée à pH 9 (2g d'acétate d'ammonium dans 40ml d'eau ajusté à pH 9 par ajout d'ammoniaque concentré, complété à 100 ml avec de l'eau déminéralisée). Une mèche de cheveux blanc est immergée dans la solution contenant le colorant (rapport quantité de solution : quantité de cheveux = 10 :1).
- Après 20 minutes, les cheveux sont rincés avec de l'eau déminéralisée. Les cheveux sont ainsi colorés en jaune

Le même procédé est mis en oeuvre avec le colorant COL.2. Les cheveux sont alors colorés en jaune comme précédemment.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétique approprié, un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) suivante :



5

dans laquelle

- R1 représente un radical alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié ou un radical aralkyle en C1-C4,
 - R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, un atome d'halogène ou un groupe nitro ;
 - R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R choisi parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C1-C4, un radical alkoxy en C1-C4, un radical carboxy, trifluorométhyle,
 - R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R, et
 - X est un contre ion.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R1 représente un radical alkyle en C1-C4.

20 3. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou méthoxy.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
25 dans laquelle R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle.

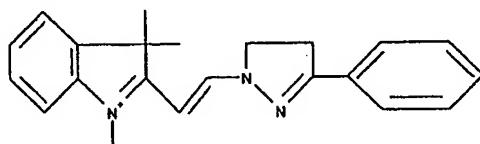
6. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R3 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

7. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R4 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

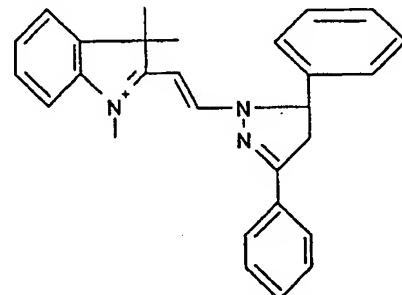
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
5 dans laquelle R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
dans laquelle R1 représente un radical méthyle, R2 représente un atome d'hydrogène,
R4 représente un radical méthyle, et lorsque R5 représente 4-hydroxy phényle alors
10 R3 représente un radical méthyle, lorsque R5 représente un radical 4-methoxyphényle
alors R3 représente un atome d'hydrogène, lorsque R5 représente un radical 2-
hydroxyphényle alors R3 représente un radical phényle ou lorsque R5 représente un
radical 4-chloro phényle alors R3 représente un radical 2-hydroxyphényle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
15 dans laquelle le dérivé de formule (I) est choisi parmi



Col 1



Col 2

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
comprenant une quantité de dérivé de formule (I) comprise entre 0,01 et 20% en
poids, par rapport au poids total de la composition.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
comprenant de plus un composé choisi parmi les colorants directs, les bases
d'oxydation, les coupleurs.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes
25 comprenant de plus des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques,
amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques,

cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques; et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des 5 tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

14. Procédé de teinture des fibres kératiniques par oxydation caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle 10 que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15. Utilisation d'un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium de formule (I) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la teinture des fibres kératiniques.

10/567164

PCT/EP20041009161

REPUBLIQUE FRANCAISE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EPOU/9161

02 08 2004

REC'D 03 SEP 2004,

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 MAI 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

5 AOUT 2003 <small>REMISE DES PIÈCES</small> DATE 75 INPI PARIS LIEU 0309659 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 5 AOUT 2003		2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Catherine WATREMEZ - D.I.P.I. 25-29 Quai Aulagnier 92600 ASNIERES France	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> OA03310/CW			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		<input checked="" type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
		N°	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de teinture des fibres kératiniques comprenant un dérivé 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.76.85	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adressé électronique <i>(facultatif)</i>			


**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

5 AOUT 2000 <small>REMISE DES PIÈCES</small> <small>Réserve à l'INPI</small> DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0309659 <small>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small>			
DB 540 W /260899			
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			
OA03310/CW			
6 MANDATAIRE			
Nom WATTREMEZ			
Prénom Catherine			
Cabinet ou Société L'ORÉAL			
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	25-29 Quai Aulagnier	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES Cedex
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.76.85	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs			
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé			
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance			
Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):			
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Catherine WATTREMEZ 05 Août 2003			
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI			
 MME BLANQUEAUX			

**COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT
UN DERIVE 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques comprenant dans un milieu approprié, un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou para-phénylenediamines, des ortho ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. Le procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec de l'eau oxygénée à titre d'agent oxydant, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

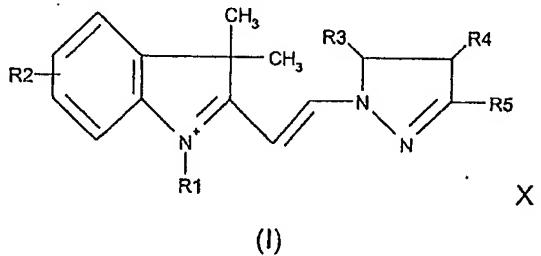
Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Cependant, la coloration d'oxydation nécessite l'utilisation d'un agent oxydant ainsi que des conditions de pH telles que les fibres kératiniques ainsi traitées sont souvent altérées après une ou plusieurs coloration.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à les laisser pauser, puis à rincer les fibres.

Les colorants directs qui sont généralement utilisés sont des colorants du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triaryléméthane.

- Bien que ce type de coloration respecte l'intégrité de la fibre kératinique,
- 5 les colorations obtenues à partir de ces colorants directs sont temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et /ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.
- 10 Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions de teinture directe des fibres kératiniques qui ne présentent pas les inconvénients des compositions de la technique antérieure. En particulier, le but de l'invention est de fournir de nouvelles compositions de teinture des fibres kératiniques qui présentent une forte affinité pour les fibres kératiniques, en particulier les cheveux
- 15 afin d'augmenter la résistance de la coloration aux agents extérieurs tels que la résistance aux shampooings, à la lumière ou à la sueur tout en respectant l'intégrité des fibres kératiniques.

- Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition de teinture, comprenant, dans un milieu cosmétique approprié, un dérivé
- 20 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) suivante :



- dans laquelle
- R1 représente un radical alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié ou un radical aralkyle en C1-C4,
- 25 R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, un atome d'halogène ou un groupe nitro ;
- R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R

choisi parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C1-C4, un radical alkoxy en C1-C4, un radical carboxy, un radical trifluorométhyle,

R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R, et

- 5 X est un contre ion, par exemple un ion chlorure, bromure ou méthylsulfate.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation du dérivé 1H-pyrazolyl-éthénily-indolium de formule (I) pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres
10 kératiniques humaines telles que les cheveux.

Une telle composition permet d'obtenir des colorations directes particulièrement résistantes aux agents extérieurs en particulier aux shampoings.

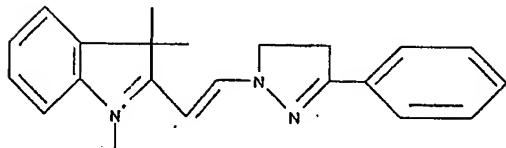
Dans la formule (I) ci-dessus, R1 peut être un radical méthyle, éthyle propyle, butyle, pentyle, linéaire ou ramifié, un radical benzyle. De préférence, R1
15 représente un radical alkyle en C1-C4.

R2 peut représenter un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, linéaire ou ramifiée, un radical méthoxy, éthoxy, propyloxy, un atome de chlore ou de brome, un radical nitro. De préférence, R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, en particulier un atome d'hydrogène un
20 radical méthyle ou méthoxy.

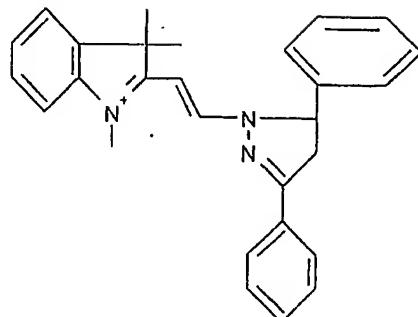
A titre d'exemple pour R3 et R4, on peut citer un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle, un radical phényle pouvant être substitué. De préférence, R3 et R4 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle. Selon un mode de réalisation particulier, R3 représente un
25 atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro et R4 représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

Dans la formule (I), R5 peut être un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle, un radical phényle pouvant être substitué. Selon un mode de réalisation particulier, R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle. De préférence, R5 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

A titre d'exemple, on peut citer les dérives de formule (I) suivants :



Col 1



Col 2

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R1 représente un radical méthyle, R2 représente un atome d'hydrogène, R4 représente un radical méthyle, et lorsque R5 représente 4-hydroxy phényle alors R3 représente un radical méthyle, lorsque R5 représente un radical 4-methoxyphényle alors R3 représente un atome d'hydrogène, lorsque R5 représente un radical 2-hydroxyphényle alors R3 représente un radical phényle ou lorsque R5 représente un radical 4-chloro phényle alors R3 représente un radical 2-hydroxyphényle.

La composition de la présente invention comprend en général entre 0,01 et 10 20% en poids de dérivés 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium, de préférence entre 0,1 et 5%, par rapport au poids total de la composition.

Les dérivés 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium utiles pour la présente invention peuvent être synthétisés par des méthodes bien connus de l'homme du métier, en particulier les méthodes décrites dans les documents DE 2 345 462 et GB 1 301 492.

15 La composition de la présente invention peut contenir un ou plusieurs autres colorants, par exemple, des colorants directs, des bases d'oxydation, des coupleurs.

Les colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique. Les colorants directs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les

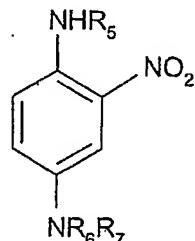
colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants benzéniques nitrés, on peut citer les composés rouges ou orangés suivants : le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ -hydroxypropyl)amino benzène, le N-(β -hydroxy éthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène, le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyéthyl)-amino benzène, le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylenediamine, le 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthyl)amino-5-chloro benzène, la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthoxy) benzène, le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène, le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène, seuls ou en mélanges.

En ce qui concerne les colorants directs benzéniques nitrés, on peut mettre en œuvre des colorants de ce type jaunes et jaune-verts, comme par exemple le 1- β -hydroxyéthyoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène, le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chloro benzène, le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline, l'acide 4-(β -hydroxy éthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique, l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthyl benzène, le 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, le 1-(β -uréido éthyl)amino-4-nitrobenzène, le 1,3-diamino-4-nitrobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène, le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Il est de même envisageable d'utiliser des colorants benzéniques nitrés bleus ou violets, comme entre autres le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β -

hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β,γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, les 2-nitroparaphénylenediamines de formule suivante :



5

dans laquelle :

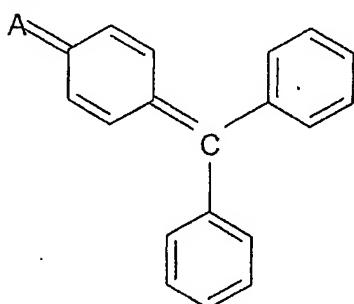
- R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical β -hydroxyéthyle ou β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle ;
- R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β,γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R₆, R₇ ou R₅ représentant un radical γ -hydroxypropyle et R₆ et R₇ ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R₆ est un radical γ -hydroxypropyle, telles que celles décrites dans le brevet français FR 2 692 572.

15

Il est rappelé que les colorants azoïques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement $-N=N-$ non inclus dans un cycle ; les colorants méthiniques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement $-C=C-$ non inclus dans un cycle ; les colorants azométhiniques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement $-C=N-$ non inclus dans un cycle.

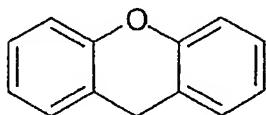
20

Les colorants dérivés de triarylméthane comportent dans leur structure au moins un enchaînement suivant :

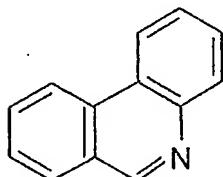


A désignant un atome d'oxygène ou d'azote

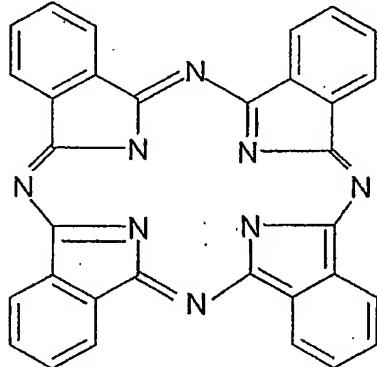
Les colorants xanthéniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



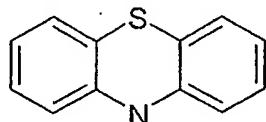
- 5 Les colorants phénanthridiniques comportent dans leur structure au moins un
enchaînement de formule



Les colorants phtalocyanines comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



- 10 Les colorants phénotiaziniques comportent dans leur structure au moins un
enchaînement suivant :



Les colorants directs peuvent de plus être choisis parmi les colorants basiques comme ceux listés dans le Color Index, 3ème édition, notamment sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76",

"Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99" ; ou parmi les colorants directs acides, listés le Color Index, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore les colorants directs cationiques tels que

5 ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP 714954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 Les bases d'oxydation qui peuvent être utilisées dans la présente invention sont les bases classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation sont en général choisies parmi les para-phénylenediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

15 Parmi les paraphénylenediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylenediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylenediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylenediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylenediamine, la N,N-diméthyl paraphénylenediamine, la N,N-diéthyl 20 paraphénylenediamine, la N,N-dipropyl paraphénylenediamine, la N,N-diéthyl amino 3-méthyl paraphénylenediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylenediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro paraphénylenediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylenediamine, la 2-fluoro paraphénylenediamine, la 2-isopropyl paraphénylenediamine, la 25 N-(β -hydroxypropyl) paraphénylenediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylenediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylenediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylenediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylenediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylenediamine, la N-phényl paraphénylenediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy paraphénylenediamine, la 2- β -acétylaminoéthyoxy 30 paraphénylenediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylenediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylenediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylenediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl

paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 5 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre 15 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre 20 d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre 25 d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy 30 pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-

tétrra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition

tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les coupleurs peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les 5 métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques, les dérivés indazoliques, les dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, les dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzothiazole, les dérivés de benzoxazole, les dérivés 10 de 1,3-benzodioxole et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy Indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5 diamino 2,6-diméthoxy pyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino 3,4 méthylènedioxy benzène, le 2,6 bis(β hydroxyéthylamino)toluène, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement un milieu cosmétique constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et 25 éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs 30 mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents 10 épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents 15 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

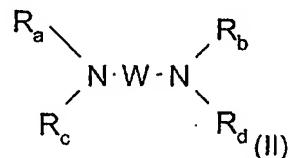
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses 20 attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être 25 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, 30 l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques dans lequel la composition de l'invention est appliquée sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée.

Le temps de pose de la composition de l'invention est en général compris entre 3 et 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation du dérivé 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

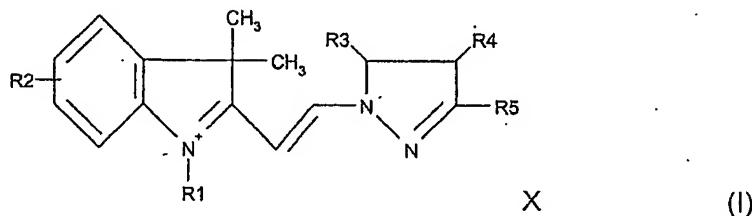
EXEMPLES

- 5x10⁻⁴ mol% de colorant de formule COL1 est dissout dans une solution tamponnée à pH 9 (2g d'acétate d'ammonium dans 40ml d'eau ajusté à pH 9 par ajout d'ammoniaque concentré, complété à 100 ml avec de l'eau déminéralisée). Une mèche de cheveux blanc est immergée dans la solution contenant le colorant (rapport quantité de solution : quantité de cheveux = 10 :1).
- Après 20 minutes, les cheveux sont rincés avec de l'eau déminéralisée. Les cheveux sont ainsi colorés en jaune

Le même procédé est mis en oeuvre avec le colorant COL.2. Les cheveux sont alors colorés en jaune comme précédemment.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétique approprié, un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényle-indolium de formule (I) suivante :



5

dans laquelle

- R1 représente un radical alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié ou un radical aralkyle en C1-C4,
- R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, un atome d'halogène ou un groupe nitro ;
- R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R choisi parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C1-C4, un radical alkoxy en C1-C4, un radical carboxy, trifluorométhyle,
- R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 un radical aryle pouvant être substitué par un radical R, et
- X est un contre ion.

10 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R1 représente un radical alkyle en C1-C4.

15 3. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou méthoxy.

20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou phényle.

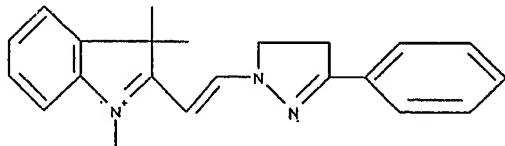
25 6. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R3 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

7. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R4 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro.

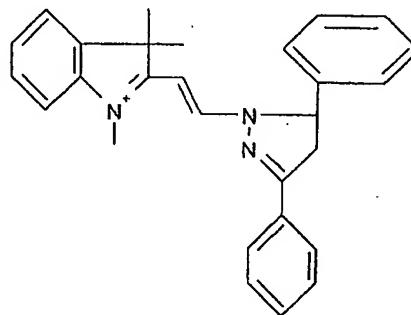
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy, méthyle ou chloro

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R1 représente un radical méthyle, R2 représente un atome d'hydrogène, R4 représente un radical méthyle, et lorsque R5 représente 4-hydroxy phényle alors R3 représente un radical méthyle, lorsque R5 représente un radical 4-methoxyphényle alors R3 représente un atome d'hydrogène, lorsque R5 représente un radical 2-hydroxyphényle alors R3 représente un radical phényle ou lorsque R5 représente un radical 4-chloro phényle alors R3 représente un radical 2-hydroxyphényle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le dérivé de formule (I) est choisi parmi



Col 1



Col 2

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une quantité de dérivé de formule (I) comprise entre 0,01 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un composé choisi parmi les colorants directs, les bases d'oxydation, les coupleurs.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques,

cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des 5 tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

14. Procédé de teinture des fibres kératiniques par oxydation caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle 10 que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15. Utilisation d'un dérivé 1H-pyrazolyl-éthényl-indolium de formule (I) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la teinture des fibres kératiniques.

PLS EP2004/009161



10/567164

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization International Bureau



(43) International Publication Date
17 February 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/013929 A1

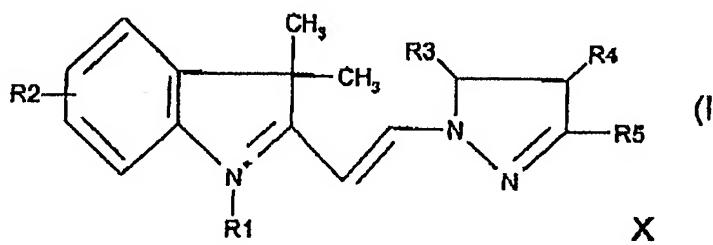
- (51) International Patent Classification⁷: **A61K 7/13**
- (21) International Application Number:
PCT/EP2004/009161
- (22) International Filing Date: 2 August 2004 (02.08.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
03/09659 5 August 2003 (05.08.2003) FR
60/506,514 29 September 2003 (29.09.2003) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): GREAVES, Andrew [GB/FR]; 12, chemin Louis, F-77144 Montevrain (FR).
- (74) Agent: FEVRIER, Murielle; L'Oréal-D.I.P.I., 25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnière (FR).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: COMPOSITION FOR DYEING HUMAN KERATIN FIBRES, COMPRISING A 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM DERIVATIVE



WO 2005/013929 A1

radical, an aryl radical which may be substituted with one radical R chosen from a halogen atom, a hydroxyl radical, a C1-C4 alkyl radical, a C1-C4 alkoxy radical, a carboxyl radical and a trifluoromethyl radical, R5 represents a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl radical or an aryl radical that may be substituted with one radical R, and X is a counterion. Such a composition makes it possible to obtain direct colourations that are particularly resistant to external agents, in particular to shampoo.

(57) Abstract: The present invention relates to a dye composition comprising, in a suitable cosmetic medium, a 1H-pyrazolethienyl-indolium derivative of formula (I) below: in which R1 represents a linear or branched C1-C4 alkyl radical or a C1-C4 aralkyl radical, R2 represents a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl radical, a C1-C4 alkoxy radical, a halogen atom or a nitro group; R3 and R4, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl

**COMPOSITION FOR DYEING HUMAN KERATIN FIBRES, COMPRISING
A 1H-PYRAZOLYL-ETHENYL-INDOLIUM DERIVATIVE**

The invention relates to a composition for dyeing human keratin fibres, comprising, in a suitable medium, a 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative, and also to the dyeing process using this composition.

It is known practice to dye keratin fibres, and in particular human hair, with dye compositions containing oxidation dye precursors, which are generally known as oxidation bases, such as ortho- or para-phenylenediamines, ortho- or para-aminophenols and heterocyclic compounds. These oxidation bases are colourless or weakly coloured compounds, which, when combined with oxidizing products, may give rise to coloured compounds via a process of oxidative condensation. It is also known that the shades obtained may be varied by combining these oxidation bases with couplers or coloration modifiers, the latter being chosen especially from aromatic meta-diamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and certain heterocyclic compounds such as indole compounds. The oxidation dyeing process consists in applying to the keratin fibres bases or a mixture of bases and couplers with aqueous hydrogen peroxide solution as oxidizing agent, leaving the mixture to act and then rinsing the fibres.

The variety of molecules used as oxidation bases and couplers allows a wide range of colours to be

obtained.

The colorations resulting therefrom are permanent, strong and resistant to external agents, especially to light, bad weather, washing, perspiration 5 and rubbing. However, oxidation dyeing requires the use of an oxidizing agent and also pH conditions which are such that the keratin fibres thus treated are often impaired after one or more dyeing operations.

It is also known practice to dye human 10 keratin fibres, and in particular the hair, by direct dyeing. The process conventionally used in direct dyeing consists in applying to the keratin fibres' direct dyes, which are coloured and colouring molecules that have affinity for the fibres, leaving the mixture 15 to act and then rinsing the fibres.

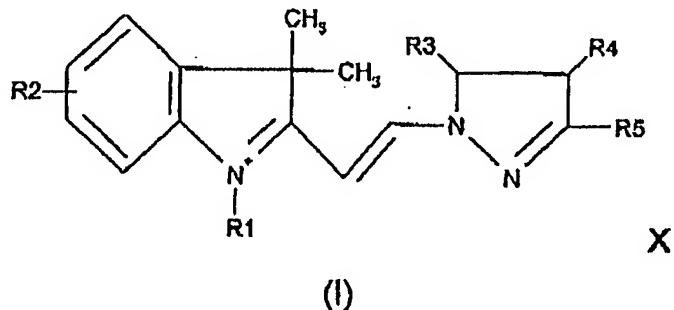
The direct dyes that are generally used are dyes of the nitrobenzene type, anthraquinone dyes, nitropyridines or dyes of the azo, xanthene, acridine, azine or triarylmethane type.

20 Although this type of dyeing respects the integrity of the keratin fibre, the colorations obtained using these direct dyes are temporary or semi-permanent since the nature of the interactions that bind the direct dyes to the keratin fibre, and their 25 desorption from the surface and/or from the core of the fibre are responsible for their weak dyeing power and their poor fastness with respect to washing or

perspiration.

The aim of the present invention is to provide novel compositions for the direct dyeing of human keratin fibres, which do not have the drawbacks of the compositions of the prior art. In particular, the aim of the invention is to provide novel compositions for dyeing human keratin fibres, which show strong affinity for these keratin fibres, in particular the hair, in order to increase the resistance of the coloration to external agents, such as resistance to shampooing, to light or to sweat, while at the same time respecting the integrity of the keratin fibres.

This aim is achieved with the present invention, one subject of which is a dye composition comprising, in a suitable cosmetic medium, a 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative of formula (I) below:



in which

R1 represents a linear or branched C1-C4 alkyl radical or a C1-C4 aralkyl radical,

R₂ represents a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl radical, a C₁-C₄ alkoxy radical, a halogen atom or a nitro group;
R₃ and R₄, which may be identical or different,
represent a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl radical, an
5 aryl radical which may be substituted with one or more
radicals R chosen from a halogen atom, a hydroxyl
radical, a C₁-C₄ alkyl radical, a C₁-C₄ alkoxy radical,
a carboxyl radical and a trifluoromethyl radical,
R₅ represents a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl radical or
10 an aryl radical that may be substituted with one or
more radicals R, and
X is a counterion, for example a chloride, bromide or
methyl sulfate ion.

A subject of the invention is also a dyeing
15 process using this composition.

Another subject of the invention is the use
of the 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative of
formula (I) for dyeing human keratin fibres such as the
hair.

20 Such a composition makes it possible to
obtain direct colourations that are particularly
resistant to external agents, in particular to shampoo.

In formula (I) above, R₁ may be a linear or
branched methyl, ethyl, propyl, butyl or pentyl
25 radical, or a benzyl radical. R₁ preferably represents
a C₁-C₄ alkyl radical.

R₂ may represent a hydrogen atom, a linear or

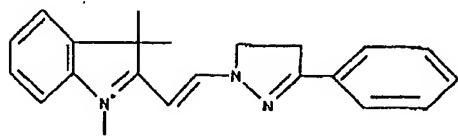
branched methyl, ethyl or propyl radical, a methoxy, ethoxy or propyloxy radical, a chlorine or bromine atom, or a nitro radical. R2 preferably represents a hydrogen atom or an alkyl or alkoxy radical, in particular a hydrogen atom or a methyl or methoxy radical.

By way of example for R3 and R4, mention may be made of a hydrogen atom, a methyl, ethyl, propyl or butyl radical, or a phenyl radical, which may be substituted. Preferably, R3 and R4 independently represent a hydrogen atom or an alkyl or phenyl radical. According to one particular embodiment, R3 represents a hydrogen atom, a methyl radical or a phenyl radical, which may be substituted with one or more hydroxyl, alkoxy, methyl or chloro radicals and R4 represents a hydrogen atom or a phenyl radical, which may be substituted with one or more hydroxyl, alkoxy, methyl or chloro radicals.

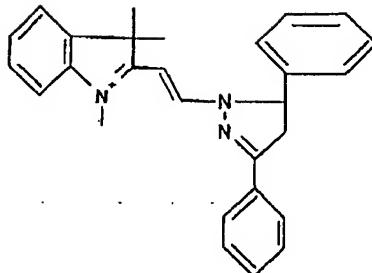
In formula (I), R5 may be a hydrogen atom, a methyl, ethyl, propyl or butyl radical, or a phenyl radical, which may be substituted. According to one particular embodiment, R5 represents a hydrogen atom or an alkyl or phenyl radical. Preferably, R5 represents a hydrogen atom, a methyl radical or a phenyl radical, which may be substituted with one or more hydroxyl, alkoxy, methyl or chloro radicals.

By way of example, mention may be made of the

derivatives of formula (I) below:



Dye 1



Dye 2

According to one particularly preferred embodiment, R1 represents a methyl radical, R2 5 represents a hydrogen atom, R4 represents a methyl radical and, when R5 represents 4-hydroxyphenyl, then R3 represents a methyl radical, when R5 represents a 4-methoxyphenyl radical, then R3 represents a hydrogen atom, when R5 represents a 2-hydroxyphenyl radical, 10 then R3 represents a phenyl radical, or when R5 represents a 4-chlorophenyl radical, then R3 represents a 2-hydroxyphenyl radical.

The composition of the present invention generally comprises between 0.01% and 20% by weight of 15 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivatives and preferably between 0.1% and 5% relative to the total weight of the composition.

The 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivatives that are useful for the present invention may be 20 synthesized via methods that are well known to those skilled in the art, in particular the methods described

in documents DE 2 345 462 and GB 1 301 492.

The composition of the present invention may contain one or more other dyes, for example direct dyes, oxidation bases or couplers.

5 The direct dyes may be chosen especially from nitrobenzene dyes, azo direct dyes and methine direct dyes. These direct dyes may be of nonionic, anionic or cationic nature. The direct dyes that may be used according to the invention are preferably chosen from
10 neutral, acidic or cationic nitrobenzene direct dyes, neutral, acidic or cationic azo direct dyes, quinone direct dyes and in particular neutral, acidic or cationic anthraquinones, azine direct dyes, triarylmethane direct dyes, indoamine direct dyes and
15 natural direct dyes.

Among the nitrobenzene dyes that may be mentioned are the following red or orange compounds:

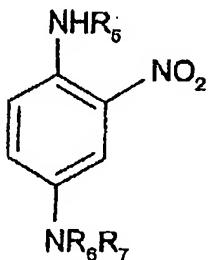
1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ -hydroxypropyl)aminobenzene,
N-(β -hydroxyethyl)amino-3-nitro-4-aminobenzene,
20 1-amino-3-methyl-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-
6-nitrobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyethyl)-
aminobenzene, 1,4-diamino-2-nitrobenzene, 1-amino-
2-nitro-4-methylaminobenzene, N-(β -hydroxyethyl)-
2-nitroparaphenylenediamine, 1-amino-2-nitro-
25 4-(β -hydroxyethyl)amino-5-chlorobenzene, 2-nitro-
4-aminodiphenylamine, 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzene,
1-(β -aminoethyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxyethoxy)-

benzene, 1-(β,γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-
4-(β -hydroxyethyl)aminobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-
4-aminobenzene, 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzene,
1-methoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyethyl)aminobenzene,
5 2-nitro-4'-hydroxydiphenylamine, 1-amino-2-nitro-
4-hydroxy-5-methylbenzene, alone or as mixtures.

As regards the nitrobenzene direct dyes, use
may be made of dyes of yellow and green-yellow type,
for instance 1- β -hydroxyethyloxy-3-methylamino-
10 4-nitrobenzene, 1-methylamino-2-nitro-5-(β,γ -dihydroxy-
propyl)oxybenzene, 1-(β -hydroxyethyl)amino-2-methoxy-
4-nitrobenzene, 1-(β -aminoethyl)amino-2-nitro-
5-methoxybenzene, 1,3-bis(β -hydroxyethyl)amino-4-nitro-
6-chlorobenzene, 1-amino-2-nitro-6-methylbenzene,
15 1-(β -hydroxyethyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzene;
N-(β -hydroxyethyl)-2-nitro-4-trifluoromethylaniline,
4-(β -hydroxyethyl)amino-3-nitrobenzenesulphonic acid,
4-ethylamino-3-nitrobenzoic acid, 4- β -hydroxyethyl)-
amino-3-nitrochlorobenzene, 4-(β -hydroxyethyl)amino-3-
20 nitromethylbenzene, 4-(β,γ -dihydroxypropyl)amino-
3-nitrotrifluoromethylbenzene, 1-(β -ureidoethyl)amino-
4-nitrobenzene, 1,3-diamino-4-nitrobenzene, 1-hydroxy-
2-amino-5-nitrobenzene, 1-amino-2-[tris(hydroxymethyl)-
methyl]amino-5-nitrobenzene, 1-(β -hydroxyethyl)amino-
25 2-nitrobenzene and 4-(β -hydroxyethyl)amino-
3-nitrobenzamide.

It may also be envisaged to use blue or

violet nitrobenzene dyes, for instance, inter alia,
 1-(β -hydroxyethyl)amino-4-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-
 2-nitrobenzene, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis-
 (β -hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzene, 1-(β -hydroxy-
 5 ethyl)amino-4-(N-methyl, N- β -hydroxyethyl)amino-
 2-nitrobenzene, 1-(β -hydroxyethyl)amino-4-(N-ethyl,
 N- β -hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzene, 1-(β , γ -dihydroxy-
 propyl)amino-4-(N-ethyl, N- β -hydroxyethyl)amino-
 2-nitrobenzene, the 2-nitro-para-phenylenediamines of
 10 the following formula:



in which:

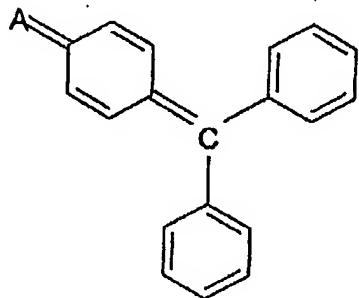
- R₆ represents a C₁-C₄ alkyl radical or a
 β -hydroxyethyl, β -hydroxypropyl or γ -hydroxypropyl
 15 radical;
- R₅ and R₇, which may be identical or different,
 represent a β -hydroxyethyl, β -hydroxypropyl,
 γ -hydroxypropyl or β , γ -dihydroxypropyl radical, at
 least one of the radicals R₆, R₇ or R₅ representing
 20 a γ -hydroxypropyl radical and R₆ and R₇ not being
 able simultaneously to denote a β -hydroxyethyl
 radical when R₆ is a γ -hydroxypropyl radical, such
 as those described in French patent FR 2 692 572.

10

It is recalled that azo dyes are compounds comprising in their structure at least one $-N=N-$ sequence not included in a ring; methine dyes are compounds comprising in their structure at least one 5 $-C=C-$ sequence not included in a ring; azomethine dyes are compounds comprising in their structure at least one $-C=N-$ sequence not included in a ring.

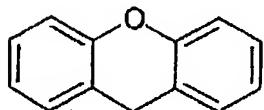
The triarylmethane-based dyes comprise in their structure at least one sequence below:

10



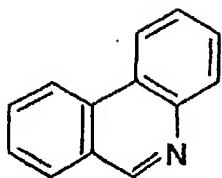
A denoting an oxygen or nitrogen atom.

The xanthene dyes comprise in their structure 15 at least one sequence of formula:



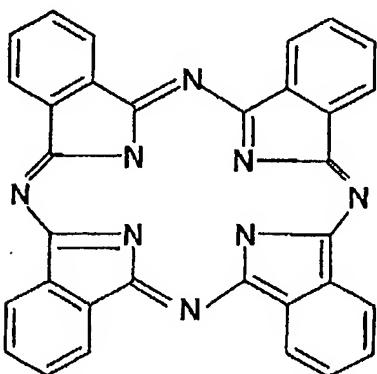
The phenanthridine dyes comprise in their structure at least one sequence of formula:

20



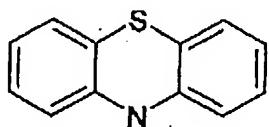
The phthalocyanin dyes comprise in their structure at least one sequence of formula:

5



The phenothiazine dyes comprise in their structure at least one sequence below:

10



The direct dyes may moreover be chosen from basic dyes like those listed in the Color Index, 3rd edition, especially under the names "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" and "Basic Blue 99"; or from the acidic direct dyes listed in the

Color Index, 3rd edition, under the names "Acid Orange 7", "Acid Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", and "Acid Blue 62", or cationic direct dyes such as those described in patent applications WO 95/01772, WO 95/15144 and EP 714 954, the content of which forms an integral part of the present invention.

When they are present, the direct dye(s) preferably represent(s) from 0.0005% to 12% by weight approximately relative to the total weight of the composition and even more preferably from 0.005% to 6% by weight approximately relative to this weight.

The oxidation bases that may be used in the composition of the present invention are the oxidation bases conventionally used in oxidation dyeing. By way of example, these oxidation bases are chosen from, for example para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, para-aminophenols, bis-para-aminophenols, ortho-aminophenols and heterocyclic bases, and the addition salts thereof.

Among the para-phenylenediamines that may more particularly be mentioned, are para-phenylenediamine, para-tolylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-

phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine, N,N-diethylamino-3-methyl-para-phenylenediamine, N,N-bis(β-hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-2-methylaniline, N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-2-chloro-para-phenylenediamine, 2-β-hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-(β-hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-10 3-methyl-para-phenylenediamine, N-ethyl-N-(β-hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-(β,γ-dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine, 2-β-hydroxyethoxy-para-phenylenediamine, 2-β-acetyl-15 aminoethoxy-para-phenylenediamine and N-(β-methoxyethyl)-para-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the para-phenylenediamines mentioned above, para-phenylenediamine, para-tolylenediamine, 20 2-isopropyl-para-phenylenediamine, 2-β-hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-β-hydroxyethoxy-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-bis(β-hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine and 25 2-β-acetylamoethoxy-para-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid, are very

particularly preferred.

Among the bis(phenyl)alkylenediamines that may more particularly be mentioned, for example, are N,N'-bis(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)ethylenediamine, N,N'-bis(4'-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4-amino-phenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(4-methylamino-phenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylenediamine and 1,8-bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctane, and the addition salts thereof with an acid.

Among the para-aminophenols that may more particularly be mentioned, for example, are para-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-3-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol, 4-amino-2-aminomethylphenol, 4-amino-2-(β-hydroxyethylaminomethyl)phenol and 4-amino-2-fluorophenol, and the addition salts thereof with an acid.

Among the ortho-aminophenols that may more particularly be mentioned, for example, are 2-aminophenol, 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-6-methylphenol and 5-acetamido-2-aminophenol, and the addition salts thereof with an acid.

Among the heterocyclic bases that may more particularly be mentioned, for example, are pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives.

5 Among the pyridine derivatives that may more particularly be mentioned are the compounds described, for example, in patents GB 1 026 978 and GB 1 153 196, such as 2,5-diaminopyridine, 2-(4-methoxyphenyl)amino-3-aminopyridine, 2,3-diamino-6-methoxypyridine,

10 2-(β -methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridine and 3,4-diaminopyridine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrimidine derivatives that may more particularly be mentioned are the compounds

15 described, for example, in patents DE 2 359 399; JP 88-169 571; JP 05-163 124; EP 0 770 375 or patent application WO 96/15765, such as 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine,

20 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine and 2,5,6-triaminopyrimidine, and pyrazolopyrimidine derivatives such as those mentioned in patent application FR-A-2 750 048 and among which mention may be made of pyrazolo[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; 2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]-

25 pyrimidine-3,7-diamine; pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 2,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;

3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol; 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)ethanol, 2-(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)ethanol,
2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)(2-hydroxy-5 ethyl)amino]ethanol, 2-[(7-aminopyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol,
5,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine,
2,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine,
2,5,N7,N7-tetramethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-
10 3,7-diamine and 3-amino-5-methyl-7-imidazolylpropyl-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidine, and the addition salts thereof with an acid and the tautomeric forms thereof, when a tautomeric equilibrium exists.

Among the pyrazole derivatives that may more particularly be mentioned are the compounds described in patents DE 3 843 892 and DE 4 133 957 and patent applications WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 and DE 195 43 988, such as 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β-hydroxyethyl)pyrazole,
20 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-3-phenylpyrazole, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β-hydroxyethyl)-

3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methylpyrazole,
4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)pyrazole,
4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazole,
4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazole,
5 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazole,
4,5-diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-
5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazole,
3,4,5-triaminopyrazole, 1-methyl-3,4,5-triamino-
pyrazole, 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazole
10 and 3,5-diamino-4-(β-hydroxyethyl)amino-1-methyl-
pyrazole, and the addition salts thereof with an acid.

When they are used, these oxidation bases
preferably represent from 0.0005% to 12% by weight
approximately relative to the total weight of the dye
15 composition, and even more preferably from 0.005% to 6%
by weight approximately relative to this weight.

The couplers may be chosen from the couplers
conventionally used in oxidation dyeing, and among
which mention may be made especially of meta-
20 phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols,
naphthols and heterocyclic couplers, for instance
indole derivatives, indoline derivatives, pyridine
derivatives, indazole derivatives, pyrazolo[1,5-b]-
1,2,4-triazole derivatives, pyrazolo[3,2-c]-
25 1,2,4-triazole derivatives, benzimidazole derivatives,
benzothiazole derivatives, benzoxazole derivatives,
1,3-benzodioxole derivatives and pyrazolones, and the

addition salts thereof with an acid.

These couplers are more particularly chosen from 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene,
5 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethoxy)benzene,
2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)-1-methoxybenzene,
1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane,
sesamol, α -naphthol, 2-methyl-1-naphthol,
10 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 6-hydroxyindoline, 6-hydroxybenzomorpholine, 3,5-diamino-2,6-dimethoxy-pyridine, 1-N(β -hydroxyethyl)amino-3,4-methylenedioxybenzene, 2,6-bis(β -hydroxyethyleneamino)toluene,
15 2,6-dihydroxy-4-methylpyridine, 1H-3-methylpyrazol-5-one, 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one, and the addition salts thereof with an acid.

When they are used, the coupler(s) preferably represent(s) from 0.0001% to 10% by weight
20 approximately relative to the total weight of the dye composition, and even more preferably from 0.005% to 5% by weight approximately relative to this weight.

The medium that is suitable for dyeing, also known as the dye support, is generally a cosmetic
25 medium consisting of water or of a mixture of water and of at least one organic solvent to dissolve the compounds that would not be sufficiently water-soluble.

Examples of organic solvents that may be mentioned include C₁-C₄ lower alkanols, such as ethanol and isopropanol; polyols and polyol ethers, for instance 2-butoxyethanol, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether and monomethyl ether, and also aromatic alcohols, for instance benzyl alcohol or phenoxyethanol, and mixtures thereof.

The solvents are preferably present in proportions preferably of between 1% and 40% by weight approximately relative to the total weight of the dye composition, and even more preferably between 5% and 30% by weight approximately.

The dye composition in accordance with the invention may also contain various adjuvants conventionally used in compositions for dyeing the hair, such as anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactants, or mixtures thereof.

By way of example of anionic surfactants that can be used, alone or as mixtures, mention may be made in particular of salts (in particular alkali metal salts, especially sodium salts, ammonium salts, amine salts, amino alcohol salts or magnesium salts) of the following compounds: alkyl sulphates, alkyl ether sulphates, alkylamido ether sulphates, alkylarylpolyether sulphates, monoglyceride sulphates; alkyl sulphonates, alkyl phosphates, alkylamide

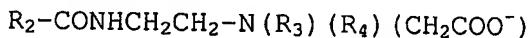
sulphonates, alkylaryl sulphonates, α -olefin sulphonates, paraffin sulphonates; (C_6 - C_{24})alkyl sulphosuccinates, (C_6 - C_{24})alkylamide sulphosuccinates; (C_6 - C_{24})alkyl 5 sulphoacetates; (C_6 - C_{24})acyl sarcosinates and (C_6 - C_{24})acyl glutamates. It is also possible to use (C_6 - C_{24})alkylpolyglycoside carboxylic esters such as alkylglucoside citrates, alkylpolyglycoside tartrates and alkylpolyglycoside sulphosuccinates, alkylsulpho- 10 succinamates; acyl isethionates and N-acyl taurates, the alkyl or acyl radical of all of these different compounds preferably containing from 12 to 20 carbon atoms and the aryl radical preferably denoting a phenyl or benzyl group. Among the anionic surfactants which 15 can also be used, mention may also be made of fatty acid salts such as oleic, ricinoleic, palmitic and stearic acid salts, coconut oil acids or hydrogenated coconut oil acid; acyl lactylates in which the acyl radical contains more particularly 8 to 20 carbon 20 atoms. It is also possible to use alkyl D-galactoside uronic acids and their salts, polyoxyalkylenated (C_6 - C_{24})alkyl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated (C_6 - C_{24})alkylaryl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated (C_6 - C_{24})alkylamido ether carboxylic 25 acids and their salts, in particular those containing from 2 to 50 alkylene oxide groups, in particular ethylene oxide groups, and mixtures thereof.

The nonionic surfactants are, themselves also, compounds that are well known per se (see in particular in this respect "Handbook of Surfactants" by M.R. Porter, published by Blackie & Son (Glasgow and 5 London), 1991, pp. 116-178). They can be chosen in particular from polyethoxylated and/or polypropoxylated, alkylphenols, alpha-diols or alcohols, having a fatty chain containing, for example, 8 to 18 carbon atoms, it being possible for the number 10 of ethylene oxide and/or propylene oxide groups to range in particular from 2 to 50. Mention may also be made of copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide, condensates of ethylene oxide and of propylene oxide with fatty alcohols; polyethoxylated fatty amides 15 preferably having from 2 to 30 mol of ethylene oxide, polyglycerolated fatty amides containing on average 1 to 5, and in particular 1.5 to 4, glycerol groups; polyethoxylated fatty amines preferably having 2 to 30 mol of ethylene oxide; oxyethylenated fatty acid 20 esters of sorbitan having from 2 to 30 mol of ethylene oxide; fatty acid esters of sucrose, fatty acid esters of polyethylene glycol, alkylpolyglycosides, N-alkylglucamine derivatives, and amine oxides such as (C₁₀-C₁₄) alkylamine oxides or N-acylaminopropylmorpholine 25 oxides.

The amphoteric or zwitterionic surfactants can be, in particular chosen from aliphatic secondary

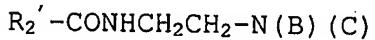
or tertiary amine derivatives in which the aliphatic radical is a linear or branched chain containing 8 to 18 carbon atoms and containing at least one water-solubilizing anionic group (for example carboxylate, 5 sulphonate, sulphate, phosphate or phosphonate); mention may also be made of (C₈-C₂₀)alkylbetaines, sulphobetaines, (C₈-C₂₀)alkylamido(C₁-C₆)alkylbetaines or (C₈-C₂₀)alkylamido(C₁-C₆)alkylsulphobetaines.

Among the amine derivatives, mention may be 10 made of the products sold under the name Miranol, as described in US patents 2 528 378 and 2 781 354 and classified in the CTFA dictionary, 3rd edition, 1982, under the names Amphocarboxyglycinates and Amphocarboxypropionates, with the respective 15 structures:



in which: R₂ denotes an alkyl radical of an acid R₂-COOH present in hydrolysed coconut oil, a heptyl, nonyl or undecyl radical, R₃ denotes a beta-hydroxyethyl group

20 and R₄ denotes a carboxymethyl group; and



in which:

B represents -CH₂CH₂OX', C represents -(CH₂)_z-Y', with z = 1 or 2,

25 X' denotes the -CH₂CH₂-COOH group or a hydrogen atom, Y' denotes -COOH or the -CH₂-CHOH-SO₃H radical,

R_{2'} denotes an alkyl radical of an acid R₉-COOH present in coconut oil or in hydrolysed linseed oil, an alkyl radical, in particular a C₇, C₉, C₁₁ or C₁₃ alkyl radical, a C₁₇ alkyl radical and its iso form, or an
5 unsaturated C₁₇ radical.

These compounds are classified in the CTFA dictionary, 5th edition, 1993, under the names Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloampho-
10 diacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphopropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid and Cocoamphodipropionic acid.

By way of example, mention may be made of the
15 cocoamphodiacetate sold under the trade name Miranol® C2M concentrate by the company Rhodia Chimie.

Among the cationic surfactants, mention may be made in particular of: salts of optionally polyoxyalkylenated primary, secondary or tertiary fatty
20 amines; quaternary ammonium salts such as tetraalkylammonium, alkylamidoalkyltrialkylammonium, trialkylbenzylammonium, trialkylhydroxyalkylammonium or alkylpyridinium chlorides or bromides; imidazoline derivatives; or amine oxides of cationic nature.

25 The above surfactants are generally present in an amount for each of between 0.01% and 20% by weight relative to the weight of the composition.

The dye composition in accordance with the invention may also contain various adjuvants conventionally used in compositions for dyeing the hair, such as anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers or mixtures thereof, mineral or organic thickeners, and in particular anionic, cationic, nonionic and amphoteric polymeric associative thickeners, antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, conditioners, for instance volatile or non-volatile, modified or unmodified silicones, film-forming agents, ceramides, preserving agents and opacifiers.

The above adjuvants are generally present in an amount for each of between 0.01% and 20% by weight relative to the weight of the composition.

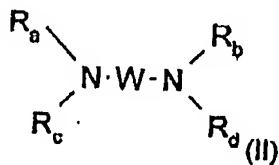
Needless to say, a person skilled in the art will take care in selecting this or these optional additional compound(s) such that the advantageous properties intrinsically associated with the oxidation dye composition in accordance with the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition(s).

The pH of the dye composition in accordance with the invention is generally between 3 and 12 approximately and preferably between 5 and 11 approximately. It may be adjusted to the desired value using acidifying or basifying agents usually used in

the dyeing of keratin fibres, or alternatively using standard buffer systems.

Among the acidifying agents that may be mentioned, for example, are mineral or organic acids, 5 for instance hydrochloric acid, orthophosphoric acid, sulphuric acid, carboxylic acids, for instance acetic acid, tartaric acid, citric acid and lactic acid, and sulphonic acids.

Among the basifying agents that may be 10 mentioned, for example, are aqueous ammonia, alkaline carbonates, alkanolamines such as mono-, di- and triethanolamine, and derivatives thereof, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the compounds of formula (II) below:



15

in which W is a propylene residue optionally substituted with a hydroxyl group or a C₁-C₄ alkyl radical; R_a, R_b, R_c and R_d, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl or 20 C₁-C₄ hydroxyalkyl radical.

The composition may comprise at least one oxidizing agent. It is chosen more particularly from the oxidizing agents conventionally used in the field, for instance hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali 25 metal bromates, persalts such as perborates and

persulphates, peracids and oxidase enzymes, among which mention may be made of peroxidases, 2-electron oxidoreductases such as uricases, and 4-electron oxygenases, for instance laccases. Hydrogen peroxide is 5 particularly preferred.

The dye composition according to the invention may be in various forms, such as in the form of liquids, creams or gels, or in any other form that is suitable for dyeing keratin fibres and especially 10 human hair.

The process of the invention is a process for dyeing keratin fibres in which the composition of the invention is applied to the keratin fibres for a time that is sufficient to obtain the desired colouration.

15 The leave-in time for the composition of the invention is generally between 3 and 50 minutes approximately and preferably 5 to 30 minutes approximately.

A subject of the invention is also the use of 20 the 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative for dyeing human keratin fibres such as the hair.

The examples that follow serve to illustrate the invention without, however, being limiting in nature.

25

EXAMPLES

5×10^{-4} mol% of dye of formula DYE 1 is dissolved in a buffer solution at pH 9 (2 g of ammonium

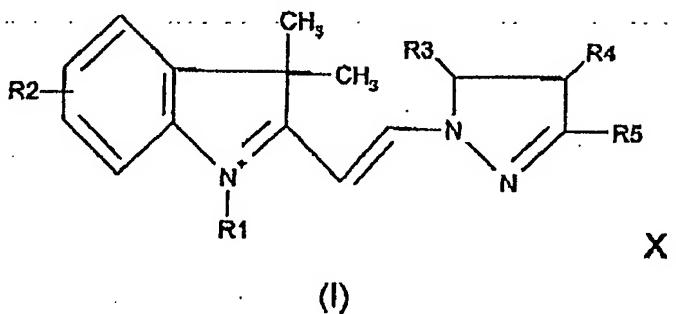
acetate in 40 ml of water adjusted to pH 9 by adding concentrated aqueous ammonia, made up to 100 ml with demineralized water). A lock of grey hair is immersed in the solution containing the dye (ratio of the amount 5 of solution:amount of hair = 10:1).

After 20 minutes, the hair is rinsed with demineralized water. The hair is thus dyed yellow.

The same process is performed with the dye DYE 2. The hair is thus dyed yellow, as previously.

CLAIMS

1. Composition for dyeing human keratin fibres, comprising, in a suitable cosmetic medium, a 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative of formula (I) 5 below:



in which

- R1 represents a linear or branched C1-C4 alkyl radical or a C1-C4 aralkyl radical,
- 10 • R2 represents a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl radical, a C1-C4 alkoxy radical, a halogen atom or a nitro group;
- R3 and R4, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl radical, an aryl radical which may be substituted with one radical R chosen from a halogen atom, a hydroxyl radical, a C1-C4 alkyl radical, a C1-C4 alkoxy radical, a carboxyl radical and a trifluoromethyl radical,
- 15 • R5 represents a hydrogen atom, a C1-C4 alkyl radical or an aryl radical that may be substituted with one radical R, and

- X is a counterion.

2. Composition according to Claim 1, in which R1 represents a C1-C4 alkyl radical.

3. Composition according to Claim 1, in
5 which R2 represents a hydrogen atom or an alkyl or
alkoxy radical.

4. Composition according to Claim 1 or 2,
in which R2 represents a hydrogen atom or a methyl or
methoxy radical.

10 5. Composition according to any one of the
preceding claims, in which R3 and R4 represent a
hydrogen atom or an alkyl or phenyl radical.

6. Composition according to Claim 4, in
which R3 represents a hydrogen atom, a methyl radical
15 or a phenyl radical, which may be substituted with one
or more hydroxyl, alkoxy, methyl or chloro radicals.

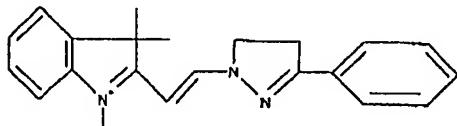
7. Composition according to Claim 4, in
which R4 represents a hydrogen atom or a methyl or
phenyl radical, which may be substituted with one or
20 more hydroxyl, alkoxy, methyl or chloro radicals.

8. Composition according to any one of the
preceding claims, in which R5 represents a hydrogen
atom, an alkyl radical or a phenyl radical, which may
be substituted with one or more hydroxyl, alkoxy,
25 methyl or chloro radicals.

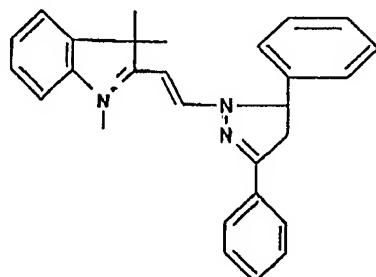
9. Composition according to any one of the
preceding claims, in which R1 represents a methyl

radical, R2 represents a hydrogen atom, R4 represents a methyl radical and, when R5 represents 4-hydroxyphenyl, then R3 represents a methyl radical, when R5 represents a 4-methoxyphenyl radical, then R3 represents a 5 hydrogen atom, when R5 represents a 2-hydroxyphenyl radical, then R3 represents a phenyl radical; or when R5 represents a 4-chlorophenyl radical, then R3 represents a 2-hydroxyphenyl radical.

10. Composition according to any one of the
10 preceding claims, in which the derivative of
formula (I) is chosen from:



Dye 1



Dye 2

11. Composition according to any one of the
15 preceding claims, comprising an amount of derivative of
formula (I) of between 0.01% and 20% by weight relative
to the total weight of the composition.

12. Composition according to any one of the
preceding claims, also comprising a compound chosen
20 from direct dyes, oxidation bases and couplers.

13. Composition according to any one of the

preceding claims, comprising at least one oxidizing agent chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts, peracids and oxidase enzymes.

5 14. Composition according to any one of the preceding claims, comprising at least one anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactant, or mixtures thereof.

10 15. Composition according to any one of the preceding claims, comprising at least one additive chosen from anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers or mixtures thereof, mineral or organic thickeners, and in particular anionic, cationic, nonionic and amphoteric polymeric associative thickeners, antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, conditioners volatile or non-volatile, modified or unmodified silicones, film-forming agents, ceramides, preserving agents and opacifiers.

15 16. Process for dyeing human keratin fibres, characterized in that it comprises the application to the keratin fibres of a composition as defined in any one of Claims 1 to 15.

20 17. Use of a 1H-pyrazolyl-ethenyl-indolium derivative of formula (I) as defined in any one of Claims 1 to 10, for dyeing human keratin fibres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 45 462 A (GAF CORP) 21 March 1974 (1974-03-21) cited in the application examples 2,25,32 claim 1	1-15
X	GB 1 301 492 A (BAYER AG) 29 December 1972 (1972-12-29) cited in the application claims 1,7,11,19-23 examples 1,2 page 9, lines 23-40 page 8, lines 15-21	1-8, 10-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
5 November 2004	12/11/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hauss, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP2004/009161	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 2345462	A	21-03-1974	DE 2345462 A1 FR 2237934 A1 IT 995287 B JP 49094707 A NL 7312557 A		21-03-1974 14-02-1975 10-11-1975 09-09-1974 15-03-1974
GB 1301492	A	29-12-1972	DE 1945053 A1 AT 295688 B BE 755757 A1 CA 918156 A1 CH 538008 B CH 508693 B CH 1248770 A FR 2061008 A5 JP 53038291 B JP 48017628 B NL 7013067 A ,B, US 3770727 A		11-03-1971 10-01-1972 15-02-1971 02-01-1973 29-12-1972 15-06-1971 29-12-1972 18-06-1971 14-10-1978 30-05-1973 09-03-1971 06-11-1973